

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-049886

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/14  
// C08L 75:04

(21)Application number : 10-119402

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1998

(72)Inventor : TAKEYASU HIROMITSU  
OKAMURA MINAKO  
TSUKIDA NOBUAKI  
SATO HISASHI

(30)Priority

Priority number : 09145497 Priority date : 03.06.1997 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF FOAMED SYNTHETIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the production of a foamed synthetic resin having homogeneous cells, and excellent in low thermal conductivity, surface appearance, size stability and environmental preservation without using a compound having a danger to break the ozone layer by using a specific foaming agent.

SOLUTION: (A) An active hydrogen compound having two or more of active hydrogen-containing functional groups and reactive with an isocyanate group (e.g. a polyol having an OH-value of 200-1000 mg KOH/g) and (B) a polyisocyanate compound are made to react with each other in the presence of (C) a foaming agent composed of 1,1,1,3,3-pentafluoroethane (C1) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (C2), and optionally further a 3-6C hydrocarbon (C3) (e.g. a foaming agent containing C1, C2 and C3 at ratios (C3/C1/C2) of (1-20)/(15-80)/(1-75) by weight. Thus, for example, a hard polyurethane foam can be produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49886

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 9/14

C F F

C 0 8 J 9/14

C F F

// C 0 8 L 75:04

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-119402

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平9-145497

(32) 優先日 平9 (1997) 6月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 武安 弘光

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 岡村 美奈子

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 突田 宜昭

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡合成樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発泡剤として塩素化フッ素化炭素、水素化塩素化フッ素化炭素を使用せずに良好な発泡合成樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの2種、および任意にシクロペンタンなどの低沸点炭化水素を混合してなる発泡剤を用い、水の存在下、活性水素化合物とポリイソシアネートと反応させポリウレタンフォームを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下に反応させて発泡合成樹脂を製造する方法において、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの少なくとも2種を用いることを特徴とする発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項2】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを、重量比で20～99/1～80の割合で用いる、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下に反応させて発泡合成樹脂を製造する方法において、発泡剤として、炭素数3～6の炭化水素から選ばれる少なくとも1種、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの少なくとも3種を用い、かつ該少なくとも3種の合計量に対する炭素数3～6の炭化水素の割合が20重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の発泡合成樹脂の製造方法。

【請求項4】炭素数3～6の炭化水素から選ばれる少なくとも1種、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを、重量比で1～20/15～80/1～75の割合で用いる、請求項3記載の製造方法。

【請求項5】発泡合成樹脂として硬質ポリウレタンフォームを製造する、請求項1、2、3または4記載の製造方法。

【請求項6】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素化合物として、水酸基価200～1000mg KOH/gのポリオールを用いる請求項5記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタンフォームなどの発泡合成樹脂の製造方法に関し、詳しくは、特定の発泡剤を用いた発泡合成樹脂の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを触媒および発泡剤の存在下に反応させて発泡合成樹脂を製造することは、広く行われている。活性水素化合物としては、例えばポリヒドロキシ化合物やポリアミン化合物がある。得られる発泡合成樹脂としては、例えばポリウレタンフォーム、ポリイソシアヌレートフォーム、ポリウレアフォームなどがある。また、比較的低発泡の発泡合成樹脂としては、例えば合成

木材などがある。

【0003】上記発泡合成樹脂を製造するための発泡剤としては、種々の化合物が知られているが、主にはトリクロロフルオロメタン（以下、CFC-11）が使用されてきた。また、通常CFC-11とともにさらに水が併用される。さらに、フロス法などで発泡を行う場合には、これらとともにより低沸点の（常温常圧下で気体の）ジクロロジフルオロメタン（以下、CFC-12）が併用されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来広く使用されていたCFC-11やCFC-12などの大気中できわめて安定な塩素化フッ素化炭素（以下、「塩素化フッ素化炭素」を「CFC」という）は、分解されないまま大気層上空のオゾン層にまで達して、そこで紫外線などの作用により分解され、その分解物がオゾン層を破壊するのではないかと考えられるようになった。

【0005】発泡剤として使用された上記のようなCFCは、その一部が大気中に漏出するため、その使用はオゾン層破壊の原因の一部になるのではないかと危惧されている。分子中に水素原子を有することから大気上空のオゾン層到達前に分解し、危険性が少ないと考えられる、2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタンや1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、モノクロロジフルオロメタン等の水素化塩素化フッ素化炭素（以下、「水素化塩素化フッ素化炭素」を「HCFC」という）が発泡剤として提案され、使用が広まっているが、これらの物質もオゾン破壊係数を有しており、本質的な解決策とはなり得ない。したがって、このようなCFCやHCFCに代えて、それよりオゾン層破壊のおそれの少ない発泡剤、および発泡合成樹脂製造技術の開発が望まれている。

【0006】CFCやHCFCの代替発泡剤として、水素化フッ素化炭素（以下、「水素化フッ素化炭素」を「HFC」という）を使用することが提案されている。特開平2-235982には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンがポリウレタンフォームを製造するための発泡剤として使用しうることが記載されている。また特開平5-239251には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと水を用いて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が記載されている。

【0007】しかし、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンのみを発泡剤として用いた場合や1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと水のみを発泡剤として用いた場合は、均一なセルサイズの発泡合成樹脂が得られ難い問題があった。また、セルが形成される発泡反応初期において、セルが形成されるまでに外的要因でセルの一部が破壊される可能性があり、破壊された場合、発泡合成樹脂の表面平滑性に欠陥が生じ、表面外観が損なわれる問題があった。

【0008】また、特開平3-7738には、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを発泡剤として使用することが記載されている。しかし、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンのみを発泡剤として用いた場合は、フロソイドが生じやすく、表面外観等に悪い影響をもたらす問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を2個以上有する活性水素化合物とポリイソシアネート化合物とを発泡剤の存在下に反応させて発泡合成樹脂を製造する方法において、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（以下、HFC-245faという）および1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（以下、HFC-134aという）の少なくとも2種を用いることを特徴とする発泡合成樹脂の製造方法を提案するものである。

【0010】本発明はHFC-245faとHFC-134aを併用することを特徴とする。これらの発泡剤を併用することにより、本発明では均一なセルを有する良好な発泡合成樹脂が得られる。

【0011】HFC-245faを単独で使った場合は、均一なセルサイズの発泡合成樹脂が得られ難い。また、セルが形成される発泡反応初期において、セルが形成されるまでに外的要因でセルの一部が破壊される可能性があり、破壊された場合、発泡合成樹脂の表面平滑性に欠陥が生じ、表面外観が損なわれる。また、HFC-134aを単独で用いると、フロソイドが生じやすく、表面外観等に悪い影響をもたらす。いずれの場合も、大型の成形物を成形すると、熱伝導率や、表面外観、寸法安定性が悪い問題がある。

【0012】HFC-245faとHFC-134aとの使用比率は重量比で20～99/1～80であることが好ましく、40～99/1～60であることが特に好ましい。発泡剤として、他の化合物を第三成分として併用する場合にも該2種の割合はこの範囲内にあることが好ましい。

【0013】本発明において、発泡剤としてHFC-245faとHFC-134aのみを使用でき、また、他の発泡剤を併用することもできる。他の発泡剤を併用するには水を併用できる。水は併用することが特に好ましい。水の使用量は後述するとおりである。水以外に他の発泡剤を併用する場合には、低沸点の炭化水素を併用することが特に好ましい。

【0014】水を除く全発泡剤における、低沸点の炭化水素の割合は20重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下が特に好ましい。低沸点の炭化水素の割合が20重量%を超えると発泡剤成分の引火性が顕著になるため、好ましくない。炭化水素を併用することにより、見かけ上発泡剤沸点が上昇するた

め、HFC-134a成分の割合が比較的多い系でも作業性が向上する。

【0015】低沸点の炭化水素としては炭素数3～6の炭化水素が好ましい。炭素数3～6の炭化水素としては、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、などがある。シクロペンタンが好ましい。

【0016】炭素数3～6の炭化水素から選ばれる少なくとも1種を、HFC-245faとHFC-134aとを使用する場合、炭素数3～6の炭化水素から選ばれる少なくとも1種、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの使用比率はこの順に重量比で1～20/15～80/1～75であることが好ましい。該使用比率は1～10/15～80/19～75が好ましく、1～5/40～80/19～50が特に好ましい。

【0017】水、炭化水素以外の化合物であってHFC-245faとHFC-134aと併用しうる発泡剤としては、例えばHFC-245faとHFC-134a以外の低沸点のHFC、低沸点のフッ素化炭素、不活性ガスなどがある。不活性ガスとしては空気や窒素などが挙げられる。なお、本明細書でいう低沸点のHFC、低沸点のフッ素化炭素、低沸点の炭化水素は沸点が100℃未満であることが好ましく、沸点が80℃以下であることがより好ましい。

【0018】水を除く全発泡剤における、HFC-245faとHFC-134a以外のHFCとフッ素化炭素の割合は50重量%以下が好ましく、20重量%以下が特に好ましい。また、水を除く全発泡剤における、不活性ガスの割合は10重量%以下が好ましい。さらに、水を除く全発泡剤における、HFC-245faとHFC-134aと炭素数3～6の炭化水素の合計したものの割合は、50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。実質100重量%であることがもっとも好ましい。

【0019】併用できるHFCやフッ素化炭素としては次の化合物が挙げられる。 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CFH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCHFCF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 、 $\text{CFH}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCHFCFH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CFH}_2$ 、 $\text{CFH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FCHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCHFCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}$

HFCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CHFCHFCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F、CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHFCHF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CHFCHFCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CHF<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>CH(CF<sub>3</sub>)CHF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>FCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>CF(CHF<sub>2</sub>)CHF<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>16</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>(パーフルオロシクロペンタン)、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>(パーフルオロシクロヘキサン)、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>(パーフルオロベンゼン)。

【0020】本発明において使用できる活性水素化合物としては、2個以上の水酸基を有する化合物として広く使用されているポリオールが好ましい。2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物(例えば、フェノール樹脂初期縮合物)やアミンなども活性水素化合物として用いることができる。本発明において活性水素化合物としては下記に説明するポリオールのみを使用するか、ポリオールとフェノール性水酸基を有する化合物やアミンの併用が好ましい。

【0021】ポリオールとしては、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、主鎖が炭化水素系ポリマーからなり末端部分に水酸基を導入してなるポリマー(以下、末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマーという)、多価アルコールなどが挙げられる。活性水素化合物は、ポリオールのみからなることが好ましく、ポリエーテル系ポリオールのみからなるか、またはそれを主成分としてポリエステル系ポリオールの少量や末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマーの少量との混合物であることが特に好ましい。

【0022】ポリエーテル系ポリオールとしては、環状エーテルが反応しうる活性水素を含有する化合物をイニシエータとして触媒の存在下、環状エーテルを反応させて得られるものが好ましい。

【0023】イニシエータとしては次の化合物またはこれらの化合物に少量の環状エーテルを付加した化合物が挙げられる。それらの2種以上の混合物をイニシエータとして使用してもよい。エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリ

ン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュクロース等の多価アルコール、糖類。ビスフェノールA、フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物等の多価フェノール。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等のアルカノールアミン。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、アニリン、アンモニア、N-アミノメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン等のアミン。

【0024】本発明に使用する環状エーテルとしては環内に1個の酸素原子を有する3~6員環の環状エーテル化合物があり、具体的には下記の化合物が挙げられる。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブチレンオキシド、2-ブチレンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、スチレンオキシド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピフルオロヒドリン、エビプロモヒドリン、グリシドール、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2-クロロエチルグリシジルエーテル、 $o$ -クロロフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、ジヒドロナフタレンオキシド、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキサン等の3員環状エーテル基を有する化合物。オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の4~6員環状エーテル基を有する化合物。

【0025】好ましくは、3員環状エーテル基を1個有する化合物(モノエポキシド)であり、特に好ましい環状エーテルは、炭素数2~4のアルキレンオキシドであるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドである。最も好ましい環状エーテルはプロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの組み合わせである。環状エーテルは2種以上併用でき、その場合、それらを混合して反応させたり、順次反応させたりできる。

【0026】ポリエステルポリオールとしては、例えば多価アルコールと多価カルボン酸との重縮合によって得られるポリエステルポリオールがある。そのほか、ヒドロキシカルボン酸の重縮合、環状エステル(ラクトン)の重合、ポリカルボン酸無水物への環状エーテルの重付加、廃ポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応

により得られるポリエステルポリオールなどがある。末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマーとしては水添ポリブタジエンポリオール、ポリブタジエンポリオールなどが挙げられる。

【0027】多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュークロース等の多価アルコール、糖類などが挙げられる。

【0028】また、ポリオールとして、ポリマーポリオールまたはグラフトポリオールと呼ばれる主にポリエーテル系ポリオール中にビニルポリマーの微粒子が分散したポリオール組成物を使用することもできる。

【0029】発泡合成樹脂として、特に硬質ポリウレタンフォームを製造する場合にはポリオールの水酸基価は、200mg～1000mg KOH/g が好ましく、350～600mg KOH/g が特に好ましい。ポリオールは混合物であってもよく、その場合、それらの水酸基価の平均が200mg～1000mg KOH/g、特に350～600mg KOH/g であることが好ましい。

【0030】発泡合成樹脂として、特に軟質ポリウレタンフォームや半硬質ポリウレタンフォームを製造する場合にはポリオールの水酸基価は、20～200mg KOH/g が好ましく、20～100mg KOH/g が特に好ましい。ポリオールは混合物であってもよく、その場合、それらの水酸基価の平均が20～200mg KOH/g、特に20～100mg KOH/g であることが好ましい。

【0031】上記ポリオール以外に活性水素化合物として使用できる2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールA等のフェノール類の他、該フェノール類をアルカリ触媒の存在下で過剰のホルムアルデヒド類と縮合結合させたレゾール型初期縮合物、このレゾール型初期縮合物を合成する際に非水系で反応させたベンジリック型初期縮合物、過剰のフェノール類を酸触媒の存在下でホルムアルデヒド類と反応させたノボラック型初期縮合物などが挙げられる。これらの初期縮合物の分子量は、200～10000程度が好ましい。

【0032】上記においてフェノール類とは、ベンゼン

環を形成する骨格の1個以上の炭素原子が直接水酸基と結合したものを意味し、その同一構造内に他の置換結合基を有するものも含まれる。代表的なものとしては、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、レゾールシノールなどがある。また、ホルムアルデヒド類は、特に限定されないが、ホルマリン、パラホルムアルデヒドなどが好ましい。

【0033】上記ポリオール以外に活性水素化合物として使用できるアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等のアルカノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、N-アミノメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の多価アミンが挙げられる。

【0034】ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を平均して2個以上有する芳香族系、脂環族系、または脂肪族系のポリイソシアネート、それら2種以上の混合物、およびそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートがある。具体的には、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（通称クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジミド変性体などがある。

【0035】活性水素化合物とポリイソシアネート化合物を反応させる際、通常、触媒の使用が必要とされる。触媒としては、活性水素含有基とイソシアネート基の反応を促進させる有機スズ化合物などの金属化合物系触媒やトリエチレンジアミンなどの3級アミン触媒などが使用される。また、カルボン酸金属塩などのイソシアネート基どうしを反応させる多量触媒も目的に応じて使用される。

【0036】さらに、良好な気泡を形成するための整泡剤も多くの場合使用される。整泡剤としては、例えばシリコン系整泡剤や含フッ素化合物系整泡剤などがある。その他、任意に使用しうる配合剤としては、例えば充填剤、安定剤、着色剤、難燃剤などがある。

【0037】これらの原料を使用し発泡合成樹脂が得られる。発泡合成樹脂としてはポリウレタンフォーム、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム、ポリウレアフォーム、マイクロセルラーポリウレタンエラストマー、マイクロセルラーポリウレタンウレアエラストマー

一、マイクロセルラーポリウレアエラストマー等がある。ポリウレタンフォームは大別して硬質ポリウレタンフォーム、軟質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォームがある。本発明における発泡合成樹脂はワンショット法、スプレー法、プレポリマー法、準プレポリマー法、RIM法などで製造できる。

【0038】発泡合成樹脂として、硬質ポリウレタンフォーム、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム、その他の硬質発泡合成樹脂を製造する場合、本発明における発泡剤であるHFC-245faとHFC-134aの使用量は、活性水素化合物に対してHFC-245faとHFC-134aの合計が5～150重量%が好ましく、20～60重量%が特に好ましい。

【0039】炭素数3～6の炭化水素を使用する場合のその使用量は、活性水素化合物に対して炭素数3～6の炭化水素とHFC-245faとHFC-134aとの合計が5～180重量%が好ましく、20～70重量%が特に好ましい。また、それとともに、活性水素化合物（水は活性水素化合物としては含めない）に対して、水を0～10重量%、特に水を1～10重量%使用することが好ましく、1～5重量%使用することが最も好ましい。

【0040】一方、発泡合成樹脂として、軟質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォーム、合成木材等の軟質発泡合成樹脂を製造する場合には、本発明における特定の発泡剤の使用量は、活性水素化合物に対してHFC-245faとHFC-134aの合計が5～150重量%が好ましく、20～60重量%が特に好ましい。炭素数3～6の炭化水素を使用する場合の使用量は炭素数3～6の炭化水素とHFC-245faとHFC-134aとの合計が5～180重量%が好ましく、20～70重量%が特に好ましい。

【0041】軟質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォームを製造する場合には、活性水素化合物（水は活性水素化合物としては含めない）に対して、水を0～10重量%、特に1～10重量%使用することが好ましい。合成木材を製造する場合には、活性水素化合物（水は活性水素化合物としては含めない）に対して、水を0～5重量%、特に1～5重量%使用することが好ましい。

【0042】本発明は、特にハロゲン化炭化水素系発泡

剤の使用量の多い分野である硬質発泡合成樹脂の製造において有用であり、硬質ポリウレタンフォーム、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム、その他の硬質発泡合成樹脂の製造において有用である。硬質ポリウレタンフォームの製造に特に適する。活性水素化合物として、水酸基価200～1000mg KOH/gのポリオールを用いて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法として特に適する。

【0043】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。下記のポリオールa～dを表1に示した重量比率（E～G）で使用した。発泡剤としては、HFC-245faとHFC-134aとシクロペンタンとを表2に示した重量比率（H～N）で混合したものを使用した。

【0044】ポリオールa：グリセリンにプロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価420のポリエーテルポリオール。

ポリオールb：シュクロースにプロピレンオキシドを反応させた後、エチレンオキシドを反応させて得られた、オキシエチレン基含有量10重量%の水酸基価450のポリエーテルポリオール。

ポリオールc：エチレンジアミンにプロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価440のポリエーテルポリオール。

ポリオールd：4-メチル-1, 3-フェニレンジアミンにプロピレンオキシドを反応させた後、エチレンオキシドを反応させて得られた、オキシエチレン基含有量15重量%の水酸基価450のポリエーテルポリオール。

【0045】

【表1】

	a	b	c	d
E	20	40	0	40
F	0	50	50	0
G	0	0	100	0

【0046】

【表2】

	HFC-245fa	HFC-134a	シクロペンタン
H	80	20	
I	70	30	
J	60	40	
K	0	100	
L	100	0	
M	50	30	20
N	10	40	50

【0047】発泡評価は次のように行った。すなわち、上記E～Gの比率で混合してなるポリオール100重量部に対し、水2重量部と表3、4に示した種類と使用量（重量部）の発泡剤、シリコン系発泡剤2重量部、および、触媒としてN，N-ジメチルシクロヘキシルアミンをゲルタイムが45秒となるための必要量を混合しポリオール混合液を得た。該ポリオール混合液と、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートとを、インデックスが1.10となるように、液温20℃で混合し、200mm×200mm×200mmの木製のボックス内に投入し、発泡させ硬質ポリウレタン発泡体を得た。なお、発泡剤の使用量は発泡合成樹脂体のコア密度が $30 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ となるように調整した。

【0048】次に得られた硬質ポリウレタン発泡体を評価した。発泡剤のポリオール混合物に対する相溶性およ

び発泡体外観の評価は、○：良好、△：可（やや良好）、×：不可（不良）、の判定基準で行った。寸法安定性の評価は-30℃で24時間放置する前後での発泡体のコア部の厚み方向の変化率を測定した。寸法変化率が3%未満を○（良好で使用上問題なし）、3%超～5%未満を△（可、使用上問題は少ない）、5%超を×（不可、使用上問題あり）、の判定基準で行った。熱伝導率の評価は、熱伝導率の値が $0.0150 \text{ kcal/mhr}^\circ\text{C}$ 以下を○（良好で使用上問題なし）、 $0.0150 \text{ kcal/mhr}^\circ\text{C}$ 超 $0.0165 \text{ kcal/mhr}^\circ\text{C}$ 以下を△（可、使用上問題は少ない）、とした。結果を表に示す。

【0049】

【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリオール 発泡剤 使用量	E H 30	F H 30	G H 30	E I 30	F I 30	G I 30	E J 30	F J 30	G J 30	E M 30
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体性能 外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
寸法安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱伝導率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0050】

【表4】



比較例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
ポリオール 発泡剤 使用量	E K 30	F K 30	G K 30	E L 30	F L 30	G L 30	E N 20
相溶性	×	△	○	○	○	○	△
発泡体性能 外観	×	×	×	×	△	△	△
寸法安定性	△	△	△	×	×	×	△
熱伝導率	△	△	△	○	○	○	○

【0051】

【発明の効果】本発明は、オゾン層破壊のおそれのあ

る、CFCやHCFCを実質的に使用することなく、良好な発泡合成樹脂を製造できるという効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 寿

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内